

PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

| | | | |
|---|--|---|--|
| (51) Classification internationale des brevets ⁷ : C09K 21/14, C03C 25/26, 25/28, D06M 15/263, 11/72, C09D 5/18 | | A1 | (11) Numéro de publication internationale: WO 00/56839 (43) Date de publication internationale: 28 septembre 2000 (28.09.00) |
| (21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/00738 (22) Date de dépôt international: 23 mars 2000 (23.03.00) (30) Données relatives à la priorité: 99/03764 23 mars 1999 (23.03.99) FR 99/04202 30 mars 1999 (30.03.99) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): CHAVANOZ INDUSTRIE [FR/FR]; F-38230 Chavanoz (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): CONESA, Isabelle [FR/FR]; 2 Via des Anes Barens, F-38460 St Romain de Jalionas (FR). DAMOUR, François-Xavier [FR/FR]; 81 Rue de Trion, F-69005 Lyon (FR). (74) Mandataires: CABINET GERMAIN & MAUREAU etc.; Boîte postale 6153, F-69466 Lyon Cedex 06 (FR). | | (81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée Avec rapport de recherche internationale. | |
| (54) Title: FLAME RETARDANT PLASTIC COMPOSITION, YARN AND TEXTILE STRUCTURE COATED THEREWITH (54) Titre: COMPOSITION PLASTIQUE IGNIFUGEANTE, FIL ET STRUCTURE TEXTILE ENDUITS AVEC CETTE DERNIERE (57) Abstract <p>The invention concerns a halogen-free flame retardant plastic composition, for coating a substrate, comprising an acrylic resin and an intumescent agent. It is in the form of plastisol, and comprises therefor a plasticizing medium wherein the acrylic resin and the intumescent agent are dispersed, said plastisol being formulated such that, in combination: the viscosity remains not more than 6000 mPa's, measured with a Brookfield RTV viscometer at 20 revolutions per minute, its rheological behaviour is pseudo-plastic and Newtonian.</p> (57) Abrégé <p>Composition plastique ignifugeante sans halogène, adaptée à l'enduction d'un substrat, comprenant une résine acrylique et un agent intumescent. Elle est sous forme de plastisol, et comprend à cette fin un milieu plastifiant dans lequel la résine acrylique et l'agent intumescent sont dispersés, ledit plastisol étant formulé en sorte que, en combinaison: la viscosité demeure inférieure ou égale à 6000 mPa.s., mesurée avec un viscosimètre Brookfield RVT à 20 tours/min.; son comportement rhéologique soit de type pseudo plastique et newtonien.</p> | | | |

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

| | | | | | | | |
|----|---------------------------|----|---|----|--|----|-----------------------|
| AL | Albanie | ES | Espagne | LS | Lesotho | SI | Slovénie |
| AM | Arménie | FI | Finlande | LT | Lituanie | SK | Slovaquie |
| AT | Autriche | FR | France | LU | Luxembourg | SN | Sénégal |
| AU | Australie | GA | Gabon | LV | Lettonie | SZ | Swaziland |
| AZ | Azerbaïdjan | GB | Royaume-Uni | MC | Monaco | TD | Tchad |
| BA | Bosnie-Herzégovine | GE | Géorgie | MD | République de Moldova | TG | Togo |
| BB | Barbade | GH | Ghana | MG | Madagascar | TJ | Tadjikistan |
| BE | Belgique | GN | Guinée | MK | Ex-République yougoslave de Macédoine | TM | Turkménistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Grèce | ML | Mali | TR | Turquie |
| BG | Bulgarie | HU | Hongrie | MN | Mongolie | TT | Trinité-et-Tobago |
| BJ | Bénin | IE | Irlande | MR | Mauritanie | UA | Ukraine |
| BR | Brésil | IL | Israël | MW | Malawi | UG | Ouganda |
| BY | Bélarus | IS | Islande | MX | Mexique | US | Etats-Unis d'Amérique |
| CA | Canada | IT | Italie | NE | Niger | UZ | Ouzbékistan |
| CF | République centrafricaine | JP | Japon | NL | Pays-Bas | VN | Viet Nam |
| CG | Congo | KE | Kenya | NO | Norvège | YU | Yougoslavie |
| CH | Suisse | KG | Kirghizistan | NZ | Nouvelle-Zélande | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | République populaire démocratique de Corée | PL | Pologne | | |
| CM | Cameroun | KR | République de Corée | PT | Portugal | | |
| CN | Chine | KZ | Kazakstan | RO | Roumanie | | |
| CU | Cuba | LC | Sainte-Lucie | RU | Fédération de Russie | | |
| CZ | République tchèque | LI | Liechtenstein | SD | Soudan | | |
| DE | Allemagne | LK | Sri Lanka | SE | Suède | | |
| DK | Danemark | LR | Libéria | SG | Singapour | | |
| EE | Estonie | | | | | | |

Composition plastique ignifugeante, fil et structure textile enduits avec
cette dernière

La présente invention concerne une composition ignifugeante, sans halogène, destinée à l'enduction d'un substrat, par exemple des fils ou structures textiles, pour répondre à toutes applications ou spécifications particulières, par exemple pour la fabrication d'écrans solaires tels que stores ou rideaux. Plus précisément, l'invention concerne une composition ignifugeante, à l'état de plastisol, comprenant un milieu plastifiant, au moins une résine acrylique dispersée dans ledit milieu plastifiant, et un agent intumescent.

De manière générale, on connaît déjà, et la Demanderesse fabrique et vend des fils composites comprenant :

- une âme comportant un fil continu, notamment en matériau inorganique, par exemple en verre, et
- 15 - une gaine ou enveloppe comportant une matrice constituée par au moins un matériau polymère chloré, par exemple un polychlorure de vinyle (PVC),
- une charge minérale ignifugeante incorporée et distribuée dans ladite matrice,
- 20 - et un plastifiant.

Préférentiellement, mais de manière non exclusive, un tel fil est obtenu par enduction de l'âme avec un plastisol comprenant le matériau polymère chloré, par exemple PVC, et le plastifiant, puis par gélification du plastisol autour de l'âme.

D'autre part, la Demanderesse a proposé une composition plastique ignifugeante sans halogène, décrite dans le document FR-A-2 755 973, applicable à un substrat, tel qu'un fil en matière minérale ou organique, d'origine naturelle ou synthétique, telle qu'en verre, polyester, polyamide, polypropylène, polyéthylène, et sans halogène ou composé halogéné. Cette composition plastique ignifugeante comprend une fraction liante liant ladite composition, et un agent intumescent constitué au moins par un composé acide fort, thermodégradable, et un composé polyhydrique carboné. Ladite fraction liante en tant que telle a un indice limite d'oxygène (ILO) au moins égal à 25 %, et l'agent intumescent est
35 constitué essentiellement par ledit composé acide fort et ledit composé polyhydrique carboné, l'extrait sec de la composition présentant un rapport

pondéral entre ledit composé acide fort et ledit composé polyhydrique carboné compris entre 1,5 et 2, et de préférence de 1,85.

La composition ignifugeante décrite peut se présenter sous forme solide, fondue ou liquide. De manière préférentielle, cette
5 composition se présente sous forme d'une dispersion aqueuse.

Les tissus techniques obtenus avec des fils tels que décrits ci-dessus, et lorsqu'ils sont mis en œuvre dans différents environnements, notamment pour l'aménagement tant intérieur qu'extérieur d'immeubles ou constructions, par exemple à titre de stores, sont soumis à des exigences
10 de comportement au feu, définies par des réglementations et/ou procédures d'homologation ou autorisation, nationales ou internationales.

Ainsi, la réglementation applicable à de tels tissus en République Fédérale d'Allemagne définit différents classements, caractérisés notamment par la longueur de l'échantillon détruite par le feu,
15 et par la température des fumées de combustion, et identifiés par les lettres B1 à B3, la lettre B1 caractérisant le meilleur comportement au feu accessible par un matériau comprenant des matières organiques.

La réglementation applicable en France définit quant à elle, également différents classements, d'une part caractérisés notamment par
20 l'émission de fumées et identifiés par les lettres FO à F5, F3 étant le meilleur comportement accessible par un matériau contenant un polymère halogéné, et d'autre part caractérisés notamment par la durée d'inflammation du tissu, et identifiés par les lettres MO à M4, la lettre M1 identifiant le meilleur comportement au feu généralement accessible par un
25 matériau comprenant des matières organiques.

Aux fins de satisfaire aux exigences en matière de comportement au feu, il est connu d'incorporer dans toute composition plastique un agent intumescent approprié, formulé avec la résine de
manière à atteindre le niveau d'ignifugation requis.

S'agissant de l'enduction d'un substrat, et en particulier de l'âme d'un fil, avec une composition plastique ignifugeante, comprenant une résine acrylique et un agent intumescent, la Demanderesse a recherché le mode d'enduction le plus approprié, c'est-à-dire susceptible de préserver en final les propriétés du fil ou de la structure composite obtenue, en
35 termes de thermo-soudabilité et de résistance aux basses comme aux températures élevées.

Et s'agissant d'un fil, la Demanderesse a d'abord retenu à cette fin un mode d'enduction, par passage de l'âme dans une filière, avec une distribution périphérique autour de l'âme d'une gaine de la composition plastique ignifugeante, à l'état de plastisol non gélifié, c'est-à-dire avec un milieu plastifiant dans lequel sont distribués, et la résine acrylique et l'agent intumescent.

Cette voie d'apport de la composition plastique ignifugeante sur le substrat, c'est-à-dire à l'état de plastisol, évite de recourir à une fusion de la résine, à température élevée, susceptible de dégrader les propriétés finales de cette dernière et de dégrader l'agent intumescent.

Ensuite, la Demanderesse a recherché les propriétés rhéologiques optimales, des compositions ignifugeantes selon l'invention, compatibles avec les procédés d'enduction mettant en oeuvre des filières à taux de cisaillement élevé (par exemple de l'ordre d'au moins 15.000 à 20.000, voire 100.000 s^{-1}).

Selon l'invention, cette compatibilité est obtenue lorsque le plastisol présente, à bas taux de cisaillement, par exemple inférieur à 300-400s, un comportement de type newtonien, avec une viscosité inférieure ou égale à 6000 mPa.s., mesurée avec un viscosimètre Brookfield RVT à 20 tours/min. et à taux de cisaillement élevé, par exemple supérieur à 10.000 s^{-1} , un comportement de type pseudo-plastique.

Comme l'homme du métier en rhéologie le sait, un comportement newtonien est caractérisé par une contrainte de cisaillement qui varie linéairement avec le taux de cisaillement, et un comportement pseudo-plastique est caractérisé par une contrainte de cisaillement qui atteint une valeur limite, lorsque le taux de cisaillement augmente.

Dans le cas de la présente invention, le comportement newtonien est mis en évidence par la possibilité de mesurer la viscosité de la composition ignifugeante, selon toute méthode appropriée, standardisée ou non, et le comportement pseudo-plastique est mis en évidence par l'aptitude pour la composition ignifugeante de passer, sans coulure, dans une filière d'enduction avec un fort taux de cisaillement, par exemple de l'ordre de 15.000 à 20.000 s^{-1} .

Préférentiellement, de manière à préserver les propriétés du fil de structure composite obtenu, notamment sa thermo-soudabilité et sa résistance aux intempéries, la proportion pondérale du milieu plastifiant

comprenant un phosphate est au plus égale à 200 % par rapport au poids de la résine acrylique, et/ou la proportion pondérale de l'agent intumescent est au plus égale à 200 % par rapport au poids de résine acrylique.

Le milieu plastifiant comporte majoritairement en poids un
5 phosphate organique, avec éventuellement et préférentiellement un phtalate.

La proportion pondérale de l'agent intumescent est comprise entre 50 et 200 %, et de préférence entre 150 et 200 % en poids de la résine.

10 Tout fil composite ou toute structure composite textile, susceptible d'être obtenue par enduction puis gélification d'une composition ignifugeante telle que définie précédemment, peut permettre d'atteindre une résistance au feu selon la norme française NFP 92503, notamment le niveau de classement M1, et également une bonne tenue
15 aux intempéries vérifiant la norme ISO 105, et enfin une bonne thermosoudabilité.

Dans la description et revendications, les termes et expressions indiqués ci-après ont les significations suivantes :

- 20 - une "résine acrylique" est tout polymère synthétique dérivé de l'acide propénoïque ;
- "un composé acide fort thermodégradable" est un composé qui libère un acide fort soit seul, soit in situ à partir d'un précurseur, à température élevée, c'est à dire entre environ 100°C et environ 250°C ;
- 25 - "un composé polyhydrique carboné" est un composé généralement choisi dans les différentes classes de carbohydrates, et qui présente une quantité relativement élevée de carbone et beaucoup de sites hydroxyles ;
- "un dérivé phosphoré liquide" est un produit ignifugeant comprenant
30 des groupements phosphates et qui se présente sous forme liquide ;
- "un agent générateur de gaz" est un produit qui sous l'action de la température va dégager par dégradation thermique un gaz, par exemple du dioxyde de carbone ou de l'ammoniac ;
- "un plastisol à l'état gélifié" est une dispersion de polymères, de
35 charges et additifs divers dans un plastifiant.

Dans un autre mode de réalisation préféré selon l'invention, la composition plastique ignifugeante comprend également un plastifiant de type phosphate. Avec un plastifiant de type phosphate/phtalate, les performances sont meilleures en termes de basse viscosité, et l'exsudation de plastifiant après gélification est plus faible.

Comme exemple de plastifiant de type phtalate, on peut citer les plastifiants PALATINOL C ou PALATINOL N commercialisés par la Société BASF.

Comme plastifiant de type phosphate, on peut citer les DISFLAMOLL DPO et DPK® commercialisés par la Société BAYER.

Comme exemple de plastifiant de type phosphate/phtalate, on peut citer ceux commercialisés par la Société SOLUTIA.

Dans encore un autre mode de réalisation préféré selon l'invention, la résine acrylique est un homopolymère ou copolymère à base de méthacrylate de méthyle.

Une telle résine peut par exemple être choisie parmi les résines BM 310® et BM 410® commercialisées par la Société RÖHM.

La composition plastique ignifugeante selon l'invention peut également comprendre des agents anti-UV, et/ou des agents opacifiants, et/ou des pigments, et/ou des agents permettant d'abaisser la viscosité lors de la mise en œuvre.

Comme agents anti-UV, on peut notamment citer des composés du type benzophénone comme le TINUVIN P commercialisé par la Société WITCO, ou des composés type benzotriazole comme le TINUVIN 320 commercialisé par la Société WITCO ou le LOWILITE 55 commercialisé par la Société GREAT LAKES.

Comme agents opacifiants, on peut notamment citer les carbonates de calcium ou les sulfures de zinc.

Comme pigments, on peut notamment citer les produits des gammes IRGALITHE ou CHROMOPHTAL commercialisés par la Société CIBA.

Comme agents permettant d'abaisser la viscosité lors de la mise en œuvre, on peut notamment citer les réducteurs de viscosité commercialisés par la Société BYK CHEMIE.

L'agent intumescent de la composition selon l'invention comprend donc au moins un composé acide fort.

De préférence, le composé acide fort thermodégradable est choisi parmi le groupe consistant en les acides phosphoriques, les acides boriques, et les sels de ces derniers présentant un cation volatil, et de préférence le polyphosphate d'ammonium. En effet, l'agent source d'acide
5 est choisi pour pouvoir déshydrater de manière efficace, si il est présent, l'agent source de carbone, ceci à partir d'une certaine température ou en présence d'une flamme, et pour libérer l'acide dans des domaines de température proches de la température d'inflammation du substrat à ignifuger.

10 L'agent intumescent peut également comprendre un composé polyhydrique carboné. Le composé polyhydrique carboné est de préférence un amidon ou alcool polyhydrique, et plus préférentiellement le pentaérythritol. En effet, ces agents contiennent une quantité relativement élevée de carbone et beaucoup de sites hydroxyles, ce qui favorise la
15 formation d'un résidu expansé important.

L'agent intumescent peut également comprendre des dérivés phosphorés liquides qui permettent de diminuer encore la viscosité du plastisol fluide. Ces dérivés sont préférentiellement choisis parmi les produits de la gamme FYROL[®] commercialisés par la Société AKZO.

20 L'agent intumescent peut également comprendre des agents générateurs de gaz, tels que notamment la mélamine.

Dans un mode de réalisation très préféré selon l'invention, la composition plastique ignifugeante comprend en poids :

| | | |
|----|--|----------------|
| | - résine acrylique | 100.00 parties |
| 25 | - plastifiants phosphate/phtalate | 125.00 parties |
| | - dérivés phosphorés liquides | 5.00 parties |
| | - polyphosphate d'ammonium et mélamine | 97.50 parties |
| | - 50/50 pentaérythritol/mélamine | 52.00 parties |

Un autre objet selon l'invention est un fil composite ignifuge,
30 comprenant une âme faiblement combustible en matériau minéral ou organique, par exemple sans halogène, et une gaine en matière plastique susceptible d'être obtenue à partir de la composition ignifugeante telle que définie précédemment. Le matériau de l'âme est par exemple de la sillionne.

L'âme en matériau sans halogène du fil composite selon
35 l'invention peut être choisie parmi le groupe constitué d'un fil en matière minérale ou organique, d'origine naturelle ou synthétique, telle qu'en verre,

silionne, polyester, polyamide, polypropylène, polyéthylène. De préférence, on choisira une âme en fil de verre ou fibre de verre continue, ou silionne.

Un autre objet selon l'invention concerne une structure textile, assemblant ou enchevêtrant des fils composites tels qu'obtenus
5 précédemment.

Un autre objet selon l'invention est un substrat faiblement combustible, par exemple une structure textile, enduit avec une couche de résine, obtenue par enduction puis gélification d'une composition ignifugeante telle que définie précédemment.

10 D'autres objets selon l'invention sont respectivement un écran de protection solaire, un écran signalétique, et un revêtement mural ou pour plafond, comprenant une structure textile telle que définie précédemment.

15

Les exemples qui suivent illustrent l'invention mais ne limitent en rien la portée des revendications jointes.

EXEMPLE 1 : Formulation I d'une composition plastique ignifugeante :

20

- Plastisol :
 - Résine acrylique (BM 310 de la Société RÖHM) 100.00 parties
 - Plastifiant phosphate/phtalate 125.00 parties
- 25 • Agent intumescent :
 - Polyphosphate d'ammonium 120.00 parties
 - Pentaérythritol 31.00 parties
 - Mélamine 31.00 parties
- 30 • Lubrifiant :
 - Huile de silicone 2.50 parties

Une telle composition plastique ignifugeante présente dans son domaine newtonien une viscosité de 4600 mPa.s., mesurée avec un
35 viscosimètre Brookfield RVT à 20 tours/min. Elle est par ailleurs pseudo-plastique, à fort taux de cisaillement.

Les tests de comportement au feu ont été réalisés sur des tissus de verre enduits par la composition plastique ignifugeante décrite ci-dessus, ainsi que sur des fils composites formés d'environ 54 % (ou 50 %) de silionne et de 46 % (ou 50 %) de composition plastique ignifugeante décrite ci-dessus.

Les résultats des tests effectués permettent de montrer que le classement M1 de la norme NFP 92503 peut être attribué aux textiles ainsi obtenus.

EXEMPLE 2 : Formulation II d'une composition plastique ignifugeante :

- 15 • Plastisol :
 - Résine acrylique (BM 310) de la Société RÖHM 100.00 parties
 - Plastifiant phosphate/phtalate 125.00 parties
- 20 • Agent intumescent :
 - Polyphosphate d'ammonium 38.00 parties
 - Pentaérythritol 31.00 parties
 - Système ignifugeant BUDIT 3077B 150.00 parties
(commercialisé par la Société BUDENHEIM)
- 25 • Lubrifiant :
 - Huile de silicone 2.50 parties

Une telle composition plastique ignifugeante présente dans son domaine newtonien une viscosité de 6000 mPa.s., mesurée avec un viscosimètre Brookfield RVT à 20 tours/min. Elle est par ailleurs pseudo-plastique, à fort taux de cisaillement.

Les mêmes tests et résultats que ceux décrits dans l'Exemple 1 ont été reproduits.

EXEMPLE 3 : Formulation III d'une composition plastique ignifugeante :

- Plastisol :
 - 5 - Résine acrylique (BM 310) de la Société RÖHM 80.00 parties
 - Résine acrylique (VP 8744) de la Société RÖHM 20.00 parties
 - Plastifiant phosphate/phtalate 130.00 parties

- Système intumescent :
 - 10 - Polyphosphate d'ammonium 115.00 parties
 - Pentaérythritol 31.00 parties
 - Mélamine 31.00 parties
 - Dérivé phosphoré liquide 5.00 parties

- Lubrifiant :
 - 15 - Huile de silicone 2.50 parties
 - Agent mouillant 5.00 parties

20 Une telle composition plastique ignifugeante présente dans son domaine newtonien une viscosité de 4300 mPa.s., mesurée avec un viscosimètre Brookfield RVT à 20 tours/min. Elle est par ailleurs pseudo-plastique, à fort taux de cisaillement.

Les mêmes tests et résultats que ceux décrits dans l'Exemple 1 ont été reproduits.

25

EXEMPLE 4 : Formulation IV d'une composition plastique ignifugeante :

- Plastisol :
 - 30 - Résine acrylique (BM 310) de la Société RÖHM 80.00 parties
 - Résine acrylique (VP 8744) de la Société RÖHM 20.00 parties
 - Plastifiant phosphate 130.00 parties

- Système intumescent :
 - 35 - Polyphosphate d'ammonium 115.00 parties
 - Pentaérythritol 31.00 parties
 - Mélamine 31.00 parties

- Lubrifiant :

- Huile de silicone

2.50 parties

5 Une telle composition plastique ignifugeante présente dans son domaine newtonien une viscosité de 5250 mPa.s., mesurée avec un viscosimètre Brookfield RVT à 20 tours/min. Elle est par ailleurs pseudo-plastique, à fort taux de cisaillement.

10 Les mêmes tests et résultats que ceux décrits dans l'Exemple 1 ont été reproduits.

15 Bien d'autres compositions plastiques ignifugeantes peuvent être formulées et qualifiées par des essais de routine, à partir des exemples ci-dessus, et des considérations complémentaires suivantes :

- 1) le comportement rhéologique final dépend pour une large part du plastifiant utilisé, plus précisément sa nature chimique et sa proportion ; à cet égard, un plastifiant comprenant un phtalate doit
20 être préféré ;
- 2) la proportion des composants ou composés dans l'agent intumescent intervient peu dans le comportement rhéologique final, dès lors qu'en particulier des propriétés intumescents effectives sont recherchées ; par contre, la proportion de l'agent intumescent est importante
25 vis-à-vis du comportement rhéologique final. Il faut limiter cette proportion, sans pour autant nuire à l'ignifugation ;
- 3) tout adjuvant réducteur de viscosité permet d'ajuster si nécessaire ces propriétés rhéologiques.

REVENDICATIONS

- 1) Composition plastique ignifugeante sans halogène, adaptée à l'enduction d'un substrat, comprenant une résine acrylique et un agent intumescent, caractérisée en ce qu'elle :
- 5 - est à l'état de plastisol et comprend un milieu plastifiant dans lequel la résine acrylique et l'agent intumescent sont dispersés ;
- et présente à bas taux de cisaillement un comportement rhéologique de type Newtonien, avec une viscosité inférieure à 6000 mPa.s. ;
- et présente à taux de cisaillement élevé un comportement rhéologique de type pseudoplastique.
- 10 2) Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que, la proportion pondérale du milieu plastifiant, comprenant un phtalate, est au plus égale à 200 % par rapport au poids de la résine acrylique, et/ou la proportion pondérale de l'agent intumescent est au plus égale à 200 % par
- 15 rapport au poids de la résine acrylique.
- 3) Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le milieu plastifiant comporte majoritairement en poids un phosphate organique.
- 4) Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que
- 20 le milieu plastifiant comporte un phtalate.
- 5) Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que la proportion pondérale du milieu plastifiant est comprise entre 100 et 200 %, et de préférence comprise entre 120 et 145 % en poids de la résine.
- 25 6) Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que la proportion pondérale de l'agent intumescent est comprise entre 50 et 200 %, et de préférence comprise entre 150 et 200 % en poids de la résine.
- 7) Fil composite ignifuge, comprenant une âme en matériau
- 30 faiblement combustible, par exemple sans halogène, et une gaine en résine, caractérisé en ce qu'il est susceptible d'être obtenu par enduction de ladite âme avec la composition ignifugeante selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.
- 8) Fil selon la revendication 7, caractérisé en ce que le matériau
- 35 de l'âme est de la silionne.

9) Structure composite comprenant un substrat faiblement combustible, par exemple sans halogène, et au moins une couche en résine, caractérisée en ce qu'elle est susceptible d'être obtenue par enduction du substrat avec une composition ignifugeante selon l'une
5 quelconque des revendications 1 à 6.

10) Structure textile, assemblant ou enchevêtrant des fils selon la revendication 7.

11) Ecran de protection solaire comprenant une structure textile selon la revendication 9 ou 10.

10 12) Ecran signalétique comprenant une structure textile selon la revendication 9 ou 10.

13) Revêtement mural ou pour plafond, comprenant une structure textile selon la revendication 9 ou 10.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 00/00738

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09K21/14 C03C25/26 C03C25/28 D06M15/263 D06M11/72
C09D5/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09K C03C D06M C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A | FR 2 755 973 A (CHAVANOZ IND) 22 May 1998 (1998-05-22) cited in the application the whole document | 1,7,9,10 |
| A | DATABASE WPI Section Ch, Week 199821 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1998-238259 XP002124179 & RU 2 091 424 C (STEEL RES INST STOCK CO) , 27 September 1997 (1997-09-27) abstract | 1,4,6,9, 10 |
| | --- -/- | |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 June 2000

Date of mailing of the international search report

28/06/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Puetz, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 00/00738

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|--|-----------------------|
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | <p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199026 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A18, AN 1990-196094 XP002124180 & JP 02 127446 A (FUJIKURA RUBBER WORKS LTD), 16 May 1990 (1990-05-16) abstract</p> | 1,7 |
| A | <p>DE 34 44 163 A (BAYER AG) 5 June 1986 (1986-06-05) page 4, line 15 -page 5, line 27 page 14, line 25 - line 28 page 16, line 14 -page 18, line 7 claims</p> | 1,3,9 |
| A | <p>US 3 926 894 A (DE PAUL CLARK VINCENT) 16 December 1975 (1975-12-16) the whole document</p> | 1,3 |
| A | <p>GB 2 079 801 A (TBA INDUSTRIAL PRODUCTS LTD) 27 January 1982 (1982-01-27) the whole document</p> | 1,7 |
| A | <p>US 4 801 493 A (LIPPMAN JERRY ET AL) 31 January 1989 (1989-01-31) the whole document</p> | 1,9 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/00738

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|--|--|
| FR 2755973 | A | 22-05-1998 | AU 4880597 A EP 0931120 A WO 9822555 A | 10-06-1998 28-07-1999 28-05-1998 |
| RU 2091424 | C | 27-09-1997 | NONE | |
| JP 2127446 | A | 16-05-1990 | JP 2613101 B | 21-05-1997 |
| DE 3444163 | A | 05-06-1986 | NONE | |
| US 3926894 | A | 16-12-1975 | NONE | |
| GB 2079801 | A | 27-01-1982 | GB 2078805 A AU 538484 B AU 7217981 A DK 284181 A EP 0044614 A ES 503415 D ES 8305290 A FI 812015 A, B, IN 156461 A JP 57042557 A NO 812193 A NZ 197540 A ZA 8104076 A | 13-01-1982 16-08-1984 07-01-1982 28-12-1981 27-01-1982 01-04-1983 01-07-1983 28-12-1981 10-08-1985 10-03-1982 28-12-1981 29-07-1983 30-06-1982 |
| US 4801493 | A | 31-01-1989 | US 4526830 A AT 17830 T AU 551360 B AU 7451781 A BE 889724 A BR 8108710 A CA 1208987 A DE 3173710 D DK 77282 A EP 0056405 A ES 504195 D ES 8306816 A ES 514644 D ES 8308951 A FI 820693 A, B, GR 74954 A IE 52133 B IL 63355 A IN 163193 A IN 155841 A IT 1137755 B JP 57501240 T MX 160953 A NO 820919 A WO 8200269 A YU 161083 A YU 181181 A | 02-07-1985 15-02-1986 24-04-1986 16-02-1982 16-11-1981 22-06-1982 05-08-1986 20-03-1986 23-02-1982 28-07-1982 01-06-1983 16-09-1983 01-10-1983 16-12-1983 26-02-1982 12-07-1984 08-07-1987 31-05-1985 20-08-1988 16-03-1985 10-09-1986 15-07-1982 26-06-1990 22-03-1982 04-02-1982 31-10-1985 31-12-1983 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Je Internationale No

PCT/FR 00/00738

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C09K21/14 C03C25/26 C03C25/28 D06M15/263 D06M11/72
C09D5/18

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C09K C03C D06M C09D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-----------|---|-------------------------------|
| A | FR 2 755 973 A (CHAVANOZ IND) 22 mai 1998 (1998-05-22) cité dans la demande le document en entier | 1,7,9,10 |
| A | DATABASE WPI Section Ch, Week 199821 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1998-238259 XP002124179 & RU 2 091 424 C (STEEL RES INST STOCK CO) , 27 septembre 1997 (1997-09-27) abrégé | 1,4,6,9, 10 |

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

E document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

L document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

O document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

P document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

21 juin 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

28/06/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Puetz, C

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Document de Recherche Internationale No

PCT/FR 00/00738

| C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | |
|---|--|-------------------------------|
| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
| A | <p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199026 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A18, AN 1990-196094 XP002124180 & JP 02 127446 A (FUJIKURA RUBBER WORKS LTD), 16 mai 1990 (1990-05-16) abrégé</p> | 1,7 |
| A | <p>DE 34 44 163 A (BAYER AG) 5 juin 1986 (1986-06-05) page 4, ligne 15 -page 5, ligne 27 page 14, ligne 25 - ligne 28 page 16, ligne 14 -page 18, ligne 7 revendications</p> | 1,3,9 |
| A | <p>US 3 926 894 A (DE PAUL CLARK VINCENT) 16 décembre 1975 (1975-12-16) le document en entier</p> | 1,3 |
| A | <p>GB 2 079 801 A (TBA INDUSTRIAL PRODUCTS LTD) 27 janvier 1982 (1982-01-27) le document en entier</p> | 1,7 |
| A | <p>US 4 801 493 A (LIPPMAN JERRY ET AL) 31 janvier 1989 (1989-01-31) le document en entier</p> | 1,9 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

de l'Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle

PCT/FR 00/00738

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|---|------------------------|--|--|
| FR 2755973 | A | 22-05-1998 | AU 4880597 A EP 0931120 A WO 9822555 A | 10-06-1998 28-07-1999 28-05-1998 |
| RU 2091424 | C | 27-09-1997 | AUCUN | |
| JP 2127446 | A | 16-05-1990 | JP 2613101 B | 21-05-1997 |
| DE 3444163 | A | 05-06-1986 | AUCUN | |
| US 3926894 | A | 16-12-1975 | AUCUN | |
| GB 2079801 | A | 27-01-1982 | GB 2078805 A AU 538484 B AU 7217981 A DK 284181 A EP 0044614 A ES 503415 D ES 8305290 A FI 812015 A, B, IN 156461 A JP 57042557 A NO 812193 A NZ 197540 A ZA 8104076 A | 13-01-1982 16-08-1984 07-01-1982 28-12-1981 27-01-1982 01-04-1983 01-07-1983 28-12-1981 10-08-1985 10-03-1982 28-12-1981 29-07-1983 30-06-1982 |
| US 4801493 | A | 31-01-1989 | US 4526830 A AT 17830 T AU 551360 B AU 7451781 A BE 889724 A BR 8108710 A CA 1208987 A DE 3173710 D DK 77282 A EP 0056405 A ES 504195 D ES 8306816 A ES 514644 D ES 8308951 A FI 820693 A, B, GR 74954 A IE 52133 B IL 63355 A IN 163193 A IN 155841 A IT 1137755 B JP 57501240 T MX 160953 A NO 820919 A WO 8200269 A YU 161083 A YU 181181 A | 02-07-1985 15-02-1986 24-04-1986 16-02-1982 16-11-1981 22-06-1982 05-08-1986 20-03-1986 23-02-1982 28-07-1982 01-06-1983 16-09-1983 01-10-1983 16-12-1983 26-02-1982 12-07-1984 08-07-1987 31-05-1985 20-08-1988 16-03-1985 10-09-1986 15-07-1982 26-06-1990 22-03-1982 04-02-1982 31-10-1985 31-12-1983 |